



XP 000060971

6001 Chemical Abstracts
111(1989)December 11, no. 24, Columbus, Ohio, US

P.87

C09C1/10, C09C3/06B

111: 216038b **Manufacture of zirconia coated-cadmium pigments.** Nishihara, Akira; Tsunashima, Makoto (Mitsubishi Metal Corp.) Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 01,161,064 [89,161,064] (Cl. C09C1/10), 23 Jun 1989, Appl. 87/318,494, 18 Dec 1987; 4 pp. Cd-ZrO₂ pigments are prep'd. by mixing Cd pigments with Zr alkoxide in water-compatible org. solvents, adding H₂O and optionally acids, and treating with bases. Mixing 100 parts Cadmium Red and 100 parts EtOH at 0° for 2 h, treating with 15 parts Zr(OBu)₄, stirring at 0° for 5 h, then at 20° for 20 h, adding 1000 parts H₂O, adjusting pH to 10 by NH₄OH aq., and stirring 3 h gave a pigment, which was mixed with H₂O and frit glaze, spread on a porcelain tile and baked to give a product showing good discoloration prevention ~1150°.

3

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平1-161064

⑬ Int.Cl.⁴
C 09 C 1/10識別記号 庁内整理番号
CMC
PAH A-7038-4J

⑭ 公開 平成1年(1989)6月23日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 ジルコニアによるカドミウム顔料の製造方法

⑯ 特 願 昭62-318494

⑰ 出 願 昭62(1987)12月18日

⑱ 発 明 者 西 原 明 埼玉県大宮市北袋町1-297 三菱金属株式会社中央研究所内

⑲ 発 明 者 綱 島 真 埼玉県大宮市北袋町1-297 三菱金属株式会社中央研究所内

⑳ 出 願 人 三菱金属株式会社 東京都千代田区大手町1丁目5番2号

㉑ 代 理 人 弁理士 松井 政広 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

ジルコニアによるカドミウム顔料の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. カドミウム顔料をジルコニウムのアルコキシドあるいは該アルコキシドと水混和性有機溶媒との溶液に浸漬し酸と水を添加しまたは添加しないで、顔料表面に ZrO_2 の被覆を形成する方法において、該浸漬後に塩基を加えてpHを上昇させることを特徴とする方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明はカドミウム顔料（以下Cd顔料と略記する）の表面を ZrO_2 で被覆処理することにより耐熱性に優れた顔料を製造する方法に関するものであり、特に耐熱性が要求される磁器、タイル等のセラミックス用の顔料として用いられる。本明細書においてCd顔料とは硫化カドミウム顔料、具体的には、カドミウムイエロー（ CdS または $CdS+ZnS$ の固体からなる）とカドミウムレッド（ CdS と $CdSe$ の固溶体からなる）等、意味する。

〔従来の技術とその問題点〕

一般に耐熱性に劣る顔料は顔料表面に化学的安定性に優れた金属酸化物あるいは金属水酸化物の被覆を設けることによって、耐熱性の向上がはかれる。特にCd顔料では、主成分である硫化カドミウムが700℃以上の高温に曝されると硫酸カドミウムもしくは酸化カドミウムを生成するため変色し、鮮明な色調を発揮し得ない。従って磁器タイル等のように高温で焼付けされるようなものに

はCd顔料を使用できない。そこでカドミウム顔料の表面を珪酸もしくは水に不溶性の珪酸塩で被覆し、耐熱性を高めることが行なわれる。

さらにCd顔料の表面をZrO₂で被覆することにより該被覆顔料が優れた耐熱性を有することも知られている。その方法はCd顔料をジルコニウムアルコキシドあるいは該アルコキシドと水混和性有機溶媒との溶液に浸漬し、酸を加え、または加えないで、顔料表面にZrO₂の被覆を形成することからなる。しかしながら、この方法は反応速度が遅く、生産物のが過に時間を要し、生産性が低かった。

〔問題解決についての着眼点〕

本発明者は、Cd顔料の一次粒子の表面を均一かつ緻密にZrO₂で被覆する手段として、ジルコニウムアルコキシドに顔料を浸漬し、その後加水分解反応を生起させることにより顔料表面にZrO₂を生成させる方法について鋭意検討した結果、Cd顔料をジルコニウムアルコキシドと接触させた後に、pHを高めてZrのアルコキシドの加水分解を促進することによって、効率良くカドミウム顔料表面上

である。

本発明方法の好適実施態様において、Cd顔料をZrのアルコキシドあるいは該アルコキシドと水混和性有機溶媒との混合溶液に例えば -10~80℃、好ましくは -10~10℃の低温で浸漬することにより、アルコキシドの加水分解反応が低く抑えられ、Cd顔料の表面の水酸基と吸着水によりZrのアルコキシドの縮合物が顔料表面に均一に沈着もしくは吸着されて一次的に被膜を形成し、その後に塩基を加えることによって、pHを高めて、上記Zrのアルコキシドの縮合物の加水分解を促進し、強固な被膜を形成することが可能となる。しかし、アルコキシドの縮合が十分に進行していないときにpHを高めると、顔料表面を均一に被覆できずCd顔料とZrO₂が単に共存している状態となり、耐熱性等の特性を高めることができない。

本発明方法において塩基添加後のpH値は、初期のアルコキシドの縮合開始の触媒として加える酸の添加量に依存しており、例えば酸を加えないで顔料表面の親水基および吸着水のみで縮合反応を

に緻密なZrO₂の層を形成する方法を見出し、本発明に至った。

〔発明の構成〕

本発明によれば、カドミウム顔料をジルコニウムアルコキシドあるいは該アルコキシドと水混和性有機溶媒との溶液に浸漬し酸と水を添加しまたは添加しないで、顔料表面にZrO₂の被覆を形成する方法において、該浸漬後に塩基を加えてpHを上昇させることを特徴とする方法が提供される。

本発明方法において、使用されるジルコニウ

ムアルコキシドは
$$\text{RO}-\underset{\text{OR}}{\overset{\text{OR}}{\text{Zr}}}-\text{OR}$$
 で表わされRが同

一または異別のC₁~₁₂、好ましくはC₁~₆、より好ましくはC₁~₄、キルまたはHであり、少なくとも2個がアルキル基である化合物である。

本発明方法において使用される水混和性有機溶媒は、水と均一相を形成できるアルコール、ケトン、グリコール、エステル等である。

本発明方法において使用される好適な塩基は、アンモニア、アルカリ金属の水酸化物、炭酸塩等

起こさせる場合、塩基添加後のpHは8以上が好ましい。pH8未満ではアルコキシドの加水分解反応時間の短縮が小さく、また濾過性も改善されず、効果が小さい。またpHの上限値は、急激にpHを上げない限り被覆反応を疎害することはないが、後の水洗および廃液処理問題からpHは10以下が好ましい。酸を触媒として加えた場合、例えば塩酸を加えてpH3とした場合、塩基を添加してpH5としてもアルコキシドの加水分解が促進され、また濾過性も改善される。従って酸を添加するしないにかかわらず、pHを1以上、好ましくは2以上高めることにより、耐熱性を低下させることなく、アルコキシドの加水分解反応を促進し、さらに濾過性も向上することができる。

また本発明方法において、Cd顔料の表面に形成するZrO₂の量は顔料に対して0.1重量%以上、好ましくは1.0重量%以上20重量%以下の範囲であり、0.1重量%未満であると顔料の表面が十分に被覆されず、耐熱性、耐候性、耐酸性等が不十分になる。また上記ZrO₂量が顔料に対して20重量%

を越えると顔料の分散性が悪くなるだけでなく、過剰の ZrO_2 により釉薬の熔融温度が高くなりCd顔料の酸化からの保護機能が低下し、変色、脱色を生じやすくなり、また粘性等も変化し着色面の面精度が悪くなる。

本発明の主旨は、Cd顔料の表面にZrのアルコキシシドの縮合物を生成した後、いかに効率良く反応を進めて ZrO_2 の強固な被膜を形成し被覆Cd顔料の生産効率を上げることにあり、その手段としてCd顔料の表面にZrアルコキシシドの縮合物が生成した後、酸および水を添加してZrのアルコキシシドの縮合物の加水分解の反応を進める従来の被覆反応に適用される。従来の被覆反応はZrのアルコキシシドの縮合物の加水分解反応が遅く、また曳糸性を生じるため反応終了後、被覆Cd顔料の濾別が困難であり、工業的生産性が悪いが、本発明を適用することにより容易に濾別することができ工業的生産性を高めることが可能となる。

〔発明の具体的開示〕

実施例 1

一部変色を生じた。

またこの被覆顔料を軟質塩化ビニル 100重量部に 1.0重量部、白色顔料として酸化チタンを2.0重量部添加し、熱ロールを用いて120℃で均一に混合し、170℃で1mm厚にプレス成形し、30×100mmの試験片とし、その試験片を水に浸して6ヶ月屋外暴露して色の経時変化を調べた。色の変化はJIS Z 8722に従い、三刺激値X、Y、Zを測定し、JIS Z 8730に従い、L、a、bを求め暴露前と暴露後の色差 $\Delta E = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2}$ を計算して調べた。その結果 ΔE は0.5以下であり、変色、退色がほとんどなかった。

実施例 2

カドミウムレッド顔料 100重量部をメチルアルコール 100重量部とジルコニウムテトライソプロポキシド 0.3重量部の混合液に添加し室温で24時間混合攪拌した後、水1000重量部を加え1N水酸化ナトリウムを滴下してpH8に調整し、3時間攪拌後静置して顔料を沈降させ、濾別、水洗、乾燥を行って被覆顔料を得た。

カドミウムレッド顔料 100重量部をエチルアルコール 100重量部に添加し、0℃で2時間混合した後、ジルコニウムテトラブトキシド15重量部を滴下した。さらにその液を0℃で5時間混合攪拌した後、室温(20℃)で20時間攪拌した。次いでその液に水1000重量部を加え、1Nアンモニア水を滴下してpH10に調整し、3時間攪拌後静置して顔料を沈降させ、濾別、水洗、乾燥を行って被覆顔料を得た。

この被覆顔料1gを1N塩酸100ccに添加し、50℃で攪拌しながら6時間経過した後、Cd溶出量を測定した。その結果Cd溶出量は0.0103g(103ppm)であった。

ここで得られた被覆顔料をフリット釉薬(SK4~6)に3重量%添加し、適当量の水を加えてボールミルで30分間混合してスラリーとし、磁器タイルに塗布し、乾燥後電気炉で1100℃、1150℃、1200℃、1250℃に2時間で昇温し、それぞれの温度で10分間焼付けを行ない色調の変化を調べた。その結果1150℃まで変色、脱色がなく、1200℃で

ここで得られた被覆顔料を実施例1と同様の条件下で焼付けを行ない色調の変化を調べた。その結果1100℃まで変色、脱色がなく1150℃で一部変色した。

実施例 3

カドミウムイエロー顔料 100重量部とジルコニウムテトラブトキシド60重量部をボールミルで12時間混合した後、1N塩酸3重量部と水10重量部を添加しさらに12時間混合した。次いで水1000重量部を加えた別の攪拌槽に上記混合液を加え1N水酸化リチウムを滴下してpHを2高め、24時間攪拌後静置して顔料を沈降させ、濾別、水洗、乾燥を行って被覆顔料を得た。

ここで得られた被覆顔料を実施例1と同様の条件下で焼付けを行ない色調の変化を調べた。その結果1200℃まで変色、脱色がなく1250℃で一部変色した。

実施例 4

カドミウムレッド顔料 100重量部をイソプロピルアルコール100重量部に添加し、室温(20℃)で

2 時間混合した後、ジルコニウムテトラエトキシドを15重量部を滴下し、24時間混合攪拌後60℃で1 時間攪拌後室温まで放冷し、水1000重量部を加え、1N水酸化リチウムを滴下してpH10に調整し、3 時間攪拌後静置して顔料を沈降させ濾別、水洗、乾燥を行って被覆顔料を得た。

ここで得られた被覆顔料を実施例 1 と同様の条件下で焼付けを行ない色調の変化を調べた。その結果1150℃まで変色、脱色がなく1150℃で一部変色した。

実施例 5

カドミウムイエロー(パール) 顔料100重量部をエチルアルコール 100重量部に添加し、室温で2 時間混合した後、ジルコニウムテトラブトキシド15重量部を滴下し、24時間混合攪拌後、水1000重量部を加えて1N水酸化カリウムを滴下してpH10に調整し、3 時間攪拌後静置して顔料を沈降させ、濾別、水洗、乾燥を行って被覆顔料を得た。

ここで得られた被覆顔料を実施例 1 と同様の条件下で焼付けを行ない色調の変化を調べた。その

条件下で焼付けを行ない色調の変化を調べた。その結果1150℃まで変色、脱色がなく1200℃で一部変色生じた。

上記比較例において、比較例の方法は被覆処理後の濾過の際、濾過時間が本発明の方法に比べて5 倍以上の時間を要し、特にZrアルコキシドの加水分解が十分に進んでいない比較例 1 においては10 倍以上の濾過時間を要した。なお比較例の方法で加水分解を十分に進めるためには反応時間を長くする必要があり、これらに関しても本発明による方法は被覆顔料の耐熱性を低下させることなく、短時間で効率良く被覆処理を行なうことができることを示した。

本発明方法によって得られる被覆顔料は高温下での耐熱性、および化学的安定性、耐酸性、耐候性は比較例の被覆顔料に比較して劣るところはなかった。

特許出願人 三菱金属株式会社
代理人 弁理士 松井政広 (外1名)

結果1150℃まで変色、脱色がなく1150℃で一部変色した。

比較例 1

カドミウムレッド顔料 100重量部をエチルアルコール 100重量部に添加し、0℃で2 時間混合した後、ジルコニウムテトラブトキシド15重量部を滴下し、0℃で5 時間、室温(20℃)で20時間攪拌し、濾別、乾燥を行って被覆顔料を得た。

ここで得られた被覆顔料を実施例 1 と同様の条件下で焼付けを行ない色調の変化を調べた。その結果1100℃まで変色、脱色がなく1150℃で一部変色を生じた。

比較例 2

カドミウムレッド顔料 100重量部をエチルアルコール 100重量部に添加し、室温で2 時間混合した後、ジルコニウムテトラブトキシド15重量部を滴下し24時間混合攪拌後、1N塩酸0.25重量部と水2.5重量部を添加し、さらに 24時間混合攪拌し、濾別、乾燥を行って被覆顔料を得た。

ここで得られた被覆顔料を実施例 1 と同様の条

手続補正書

昭和63年 1月26日

特許庁長官 小 川 邦 夫 殿

1. 事件の表示

昭和62年 特 許 願 第318494号

2. 発明の名称

ジルコニアによるカドミウム顔料の製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名 称 (626) 三 菱 金 属 株 式 会 社

4. 代 理 人 (i164)

住 所 東京都中野区本町1丁目31番4号

シティーハイムコスモ1003号室

電話 (03) 373-5571 (代)

氏 名 弁理士 7119 松 井 政 広

5. 補正指令の発送日

自発

6. 補正により増加する発明の数

なし

7. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

8. 補正の内容

明細書の発明の詳細な説明の欄第4頁下から7

行目の「キル」を「アルキル」と訂正

63.1.26

第2編